

⑤1

Int. Cl.:

C 07 d
B 01 j, 12/32

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.: 12 o, 11
12 g, 11/32

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 2 404 493

⑫

Aktenzeichen: P 24 04 493.7

⑬

Anmeldetag: 31. Januar 1974

⑭

Offenlegungstag: 14. August 1974

Ausstellungsriorität: —

⑯0

Unionspriorität

⑯2

Datum: 12. Februar 1973

⑯3

Land: V. St. v. Amerika

⑯1

Aktenzeichen: 331530

⑯4

Bezeichnung: Verfahren zur Erzeugung von γ -Butyrolacton

⑯6

Zusatz zu: —

⑯2

Ausscheidung aus: —

⑯7

Anmelder: General Electric Co., Schenectady, N.Y. (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG Schüler, H., Dr. rer.nat., Pat.-Anw., 6000 Frankfurt

⑯8

Als Erfinder benannt: Miller, Elwood Michael, Pittsfield, Mass. (V.St.A.)

DT 2 404 493

⊕ 8.74 409 833/1073

9/100

Best Available Copy

2404493

Dr. rer. nat. Horst Schüler
PATENTANWALT

6 Frankfurt/Main 1, 30. Jan. 1974
Niddastrasse 52 Dr. Sch./ro
Telefon (0611) 237220
Postscheck-Konto: 282420 Frankfurt/M.
Bank-Konto: 225/0389
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.

2615-8CH-1811

GENERAL ELECTRIC COMPANY
1 River Road
Schenectady, N.Y., U.S.A.

Verfahren zur Erzeugung von gamma-Butyrolacton

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren für die Erzeugung von gamma-Butyrolacton aus Maleinsäure/Anhydrid und/oder Succinsäure/Anhydrid in der Dampfphase.

Gamma-Butyrolacton, welches beispielsweise als Farbstofflösungsmittel, als Lösungsmittel zum Verspinnen von Synthesefasern und als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Pyrrolidon und 1,4-Butandiol brauchbar ist, kann auf verschiedenen Wegen hergestellt werden. Im Laboratorium kann beispielsweise Tetrahydrofuran mit Rutheniumtetroxyd in Tetrachlorkohlenstoff bei 0°C oxydiert werden, und Succinsäureanhydrid kann mit Natriumamalgam

409833/1073

reduziert werden. Wirtschaftlich attraktive Verfahren umfassen das Überleiten von verdampftem Maleinsäure/Anhydrid oder Succinsäure/Anhydrid zusammen mit Wasserstoff über einen Metallkatalysator, der in der Lage ist, eine Carboxylgruppe in eine Methylenoxydgruppe zu hydrieren. Ein solches Verfahren ist in dem US-Patent 3 065 243 beschrieben, in dem ein Ausgangsmaterial, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Succinsäureanhydrid, Säuren oder Ester derselben, verdampft werden und dann die Dämpfe zusammen mit Wasserstoff über einen reduzierten Kupfer-Chromitkatalysator geleitet werden. Die verdampften Ausgangsverbindungen können allein oder gemischt mit einem organischen Lösungsmittel, wie dem Lacton, oder einem niedrigen Alkohol, wie Methanol, dem Katalysator zugeführt werden. Es ist weiterhin, beispielsweise aus dem britischen Patent 1 168 220, bekannt, dass die Ausgangsverbindungen aus gereinigtem Maleinsäure/Anhydrid oder Succinsäure/Anhydrid oder Mischungen derselben mit organischen Lösungsmitteln in verdampfter Form zusammen mit Wasserstoff verwendet werden können, und zwar in einem ähnlichen Verfahren, bei dem ein reduzierter Kupfer-Zink-Katalysator verwendet wird. In der Praxis ist es möglich, hohe Ausbeuten an gamma-Butyrolacton zu erhalten, jedoch werden die Katalysatoren häufig durch Teer- und Koksbildung innerhalb einer relativ kurzen Zeit deaktiviert.

Es wurde nunmehr gefunden, dass gamma-Butyrolacton in Ausbeuten von über 90 % erhalten werden kann, indem Wasserdämpfe mit dem Ausgangsmaterial aus Maleinsäure/Anhydrid oder Succinsäure/Anhydrid oder Mischungen einiger der vorgenannten Verbindungen gemischt werden, und Überleiten dieses wässrigen Dampfes mit Wasserstoff, vorzugsweise im Überschuss, über einen Metallkatalysator, der in der Lage ist, eine Carboxylgruppe in eine Oxymethylengruppe zu hydrieren.

Es stellt dabei einen einmaligen Vorteil dar, dass für das erfindungsgemäße Verfahren eine wässrige Lösung von roher Maleinsäure, wie sie bei der Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch Oxydation von Benzol oder gemischten C₄-Kohlenwasserstoffen über einem Vanadium-Katalysator anfällt, verwendet werden kann. Jedoch

abgesehen von diesem offensichtlichen wirtschaftlichen Vorteil besteht ein völlig unerwarteter Vorteil der vorliegenden Erfindung darin, dass das Wasser in dem Ausgangsmaterial offensichtlich eine sehr wichtige Rolle spielt, um das heterogene System sauber zu halten. Dies zeigt sich in einer Unterdrückung der Koks- und Teer-Bildung, die normalerweise auftritt, wenn nicht wässrige Ausgangsmaterialien verwendet werden, und insbesondere, wenn Ausgangsmaterialien in verdampften organischen Lösungsmitteln Anwendung finden. Demzufolge kann das erfindungsgemäße Verfahren eine viel längere Zeit durchgeführt werden als die bekannten Verfahren, ehe es notwendig wird, den Reaktor abzuschalten, um den Katalysator zu ersetzen oder zu regenerieren.

Es war in der Tat völlig unerwartet, festzustellen, dass Wasserdampf in dem Ausgangsmaterial die beobachteten Vorteile liefert, weil: (1) Wasser ein Nebenprodukt der Hydrierungs- und/oder Cyclisierungsreaktion(en) ist und zu erwarten war, dass seine Anwesenheit in dem Ausgangsmaterial eine nachteilige, die Ausbeute herabsetzende Wirkung auf das gewünschte gamma-Butyrolacton besitzen würde, und (2) Metallkatalysatoren für die Hydrierung der Carbonsäurefunktionen (z.B. die Reduktion von Glyzeriden zu Alkoholen) als sehr empfindlich für die Anwesenheit von Feuchtigkeit bekannt sind und in der Regel erfordern, dass die Reaktionsumgebung vollständig trocken gehalten wird oder bestenfalls einen Wassergehalt von nicht mehr als 1 Gew.-% aufweist. Im vorliegenden Falle können jedoch Wassergehalte von bis zu und mehr als 70 Gew.-% toleriert werden, ohne dass eine Beeinträchtigung der Katalysatorwirksamkeit eintritt.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren für die Erzeugung von gamma-Butyrolacton geschaffen, welches die Verdampfung von Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Succinsäure, Succinsäureanhydrid oder einer Mischung derselben und Wasser umfasst und wobei die erhaltenen Dämpfe und Wasserstoff mit einem Metallkatalysator in Kontakt gebracht werden, der in der Lage ist, eine Carboxylgruppe in eine Methylenoxygruppe zu hydrieren.

Was den Metallkatalysator betrifft, so sind Metalle und Kombinationen derselben, die in der Lage sind, eine Carboxylgruppe, z.B. eine Estergruppe, eine Carboxylgruppe, eine Dicarbonsäure-anhydridgruppe u.dgl., in eine Gruppe mit wenigstens einer Methylen-Oxyfunktion zu hydrieren, dem Fachmann ohne weiteres bekannt. Lediglich zur Erläuterung sei erwähnt, dass solche Katalysatoren Feststoffe umfassen können, die aus Metallen und Metalloxyden bestehen und die Nickel, Kobalt, Molybdän, Wolfram, Kupfer, Zink und Chrom, die Oxyde und Sulfide derselben sowie metallisches Platin und Palladium und die Oxyde derselben umfassen. Sie schliessen speziell Kupfer mit den Oxyden von Zink, Nickel, Chrom oder Mangan ein und es handelt sich beispielsweise um reduziertes Kupfer-Ammoniumchromat, Kupfer-Chromoxyd (häufig als Kupfer-Chromit bezeichnet), Kupfer-Zink, Nickel, Zinkoxyd, Chromoxyd, Ni-SiO₂, PdO, W, Ni-Sulfid, CoMo-Al₂O₃, PtO₂ und dgl. Die bevorzugten Katalysatoren umfassen Oxyde von Kupfer, Zink, Chrom, Mangan, Nickel oder eine Mischung aus einigen der vorstehend genannten Stoffe. Besonders bevorzugte Katalysatoren sind reduzierte Kupfer-Chromitkatalysatoren oder Kupfer-Zink-Katalysatoren. Der reduzierte Kupfer-Chromitkatalysator kann durch Reaktion von Kupfernitrat und Chromoxyd in Anwesenheit von Ammoniak, Abfiltrieren im Vakuum, Waschen mit Wasser und Rösten hergestellt werden (s.z.B. Adkins, US-Patent 2,091,800). Der Kupfer-Zink-katalysator kann durch Reaktion von Natriumcarbonat mit Kupfer-II-Nitrat und Zinknitrat, Waschen des Niederschlages mit Wasser, fakultatives Mischen mit Asbest und Trocknen unter Ausbildung von Körnchen, hergestellt werden (s.z.B. brit. Patent 1 168 200). Die Katalysatoren können in Form von Pellets oder Pelletteilchen verwendet werden oder sie können auf oder gemischt mit einem Träger in bekannter Weise Anwendung finden. Die Katalysatoren sind im Handel von einer Reihe von Firmen erhältlich. So ist beispielsweise ein geeigneter vorreduzierter Kupfer-Chromitkatalysator von der Girdler Company unter der Produkt-Bezeichnung G-13 in Form von 1/8" ^(0,32 cm) Pellets erhältlich, und ein Kupfer-Zinkkatalysator wird von der Girdler Company unter der Produkt-Bezeichnung G-66 ARS und G-66-BRS geliefert. Dieselben müssen vor der Verwendung mit Wasserstoff reduziert werden.

409833/1073

Bei der Durchführung der gamma-Butyrolacton-Herstellung kann Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Succinsäure, Succinsäure-anhydrid oder eine Mischung derselben mit Wasser verdampft werden und zusammen mit Wasserstoff durch ein beispielsweise auf 100 bis 400°C, vorzugsweise auf 150°C bis etwa 325°C erhitztes Katalysatorbett geleitet. Um eine maximale Ausbeute an gamma-Butyrolacton zu erhalten, werden vorzugsweise wenigstens etwa 10 Mol Wasserstoff für jedes Mol Säure oder Anhydrid verwendet. Vorzugsweise wird sogar noch ein grösserer Überschuss an Wasserstoff verwendet, z.B. bis zu einem Verhältnis von etwa 100 : 1 oder dgl.; es ergibt sich jedoch kein wesentlicher Vorteil, wenn noch mehr verwendet wird.

Das Verhältnis von Säure/Anhydrid zu Wasser in dem Ausgangsmaterial kann innerhalb weiter Grenzen variieren. So kann das Gewichtsverhältnis beispielsweise im Bereich von 1,0 bis 99,0 Teile Säure/Anhydrid auf 99,0 bis 1,0 Teile Wasser betragen. Vorzugsweise liegt das Verhältnis bei 10 bis 60 Teilen Säure/Anhydrid auf 90 bis 40 Teile Wasser, und besonders bevorzugt wird ein Verhältnis von etwa 30 bis 40 Teile Säure/Anhydrid auf 70 bis 60 Teile Wasser. Bevorzugte Anteile des letzteren werden in bequemer Weise durch Verdampfen einer geeigneten wässrigen Lösung erhalten. Andererseits können die Säure bzw. das Anhydrid und das Wasser auch separat verdampft werden und vor dem Inkontaktbringen mit dem Katalysator gemischt werden.

Die Reaktion kann bei Unteratmosphärendruck, Atmosphärendruck und Überatmosphärendruck durchgeführt werden, wobei es jedoch bequem ist, bei Atmosphärendruck oder bei einem Druck von 1 bis etwa 15 Atmosphären zu arbeiten.

Wenn die Reaktion in der Weise ausgeführt wird, dass die verdampfte Mischung durch ein den Katalysator enthaltendes Reaktionsgefäß geleitet wird, dann werden die aus dem Reaktor austretenden Dämpfe kondensiert und das Produkt nach herkömmlichen Verfahren, wie Kristallisation, Destillation usw. abgetrennt.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Sie sollen die Erfindung jedoch in keiner Weise begrenzen. Falls nicht ausdrücklich anders angegeben, beziehen sich alle Teile auf das Gewicht.

Das Reaktionssystem bestand aus einem rohrförmigen Reaktionsgefäß von der Art, wie es in jedem Beispiel beschrieben ist. Die Katalysatorbeschickung ist ebenfalls in jedem Beispiel beschrieben. Das Reaktionsrohr wurde durch Eintauchen in ein heißes Ölbad erhitzt. Eine Temperaturmeßstelle (thermowell) in dem Reaktor gestattete das Messen der Katalysatorbettemperatur. In dem System war vor dem Reaktor ein rohrförmiger Verdampfer für das Ausgangsmaterial vorgesehen. Der Verdampfer wurde mithilfe eines äusseren Ölbades auf einer Temperatur von 270 bis 275°C gehalten. Vor dem Verdampfer war ein Reservoir für das Ausgangsmaterial vorgesehen, wenn es flüssig war. Die Durchflussgeschwindigkeit des Wasserstoffes wurde am Ausgang des Reaktors gemessen und die Durchflussgeschwindigkeit des Ausgangsmaterials wurde volumetrisch anhand der in dem Reservoir vorhandenen Flüssigkeit bestimmt. Die aus dem Reaktor austretenden Dämpfe wurden einem wassergekühlten Kondensator zugeführt und aufgefangen und die flüssigen Produkte wurden gesammelt und auf gamma-Butyrolacton, nicht-umgesetzte Ausgangsmaterialien und Nebenprodukte mithilfe der Gasphasenchromatographie analysiert.

Beispiel 1

Ein Ausgangsmaterial aus 30 Gew.-% Maleinsäure und 70 Gew.-% Wasser wurde in das Reservoir gegeben. Ein reduzierter Kupfer-Chromitkatalysator (114 g), bestehend aus 1/8" ^(3,2 mm) Pellets (Girdler G-13) wurde in einem aus einem Glasrohr bestehenden Reaktionsgefäß von 20 cm (8 Zoll) Länge und 2,5 cm (1 Zoll) lichter Weite angeordnet und auf eine Temperatur von 285 bis 290°C erhitzt. Das Ausgangsmaterial wurde mit einer Fliessgeschwindigkeit der Flüssigkeit von 4 ml pro Stunde in den Verdampfer gegeben und die verdampfte Mischung wurde mit Wasserstoff gemischt und dem Reaktor zugeführt. Die Fliessgeschwindigkeit des Wasserstoffes

wurde am Ausgang gemessen und betrug 500 ccm pro Minute. Die aus dem Reaktor austretenden Gase wurden abgekühlt und es wurde ein flüssiges Kondensat aufgefangen. Die Ausbeute an gamma-Butyrolacton betrug in der flüssigen Phase 90 % der Theorie und die Menge an Succinsäureanhydrid (Bernsteinsäureanhydrid) entsprach 5 % der Theorie und der Rest, d.h. 5 %, waren Propionsäure, Buttersäure, Propanol und n-Butanol.

Für Vergleichszwecke wurde das Verfahren wiederholt, wobei dem Reaktor die Dämpfe von Maleinsäureanhydrid und Wasserstoff, jedoch kein Wasser, zugeführt wurden.

Während das mit Wasserdampf arbeitende Verfahren länger als 750 Stunden durchgeführt werden konnte, ohne dass Teer und Koks in dem Reaktor abgeschieden wurden, so ergab sich bei der Durchführung des Verfahrens ohne Wasser bereits nach einer viel geringeren Zeit eine Koksabscheidung und eine Teerbildung. Das erfundungsgemäße Verfahren verläuft somit ohne wesentliche Desaktivierung des Katalysators.

Beispiel 2

Das Verfahren nach Beispiel 1 wurde mit den folgenden abweichenden Bedingungen und Ergebnissen wiederholt:

Reaktor: Länge 279,4 cm (110"),
lichte Weite 2,54 cm (1") Kupferrohr

Katalysator: 1760 g Kupferchromitkörner (Girdler G-13)
mit den Abmessungen: 4,7 x 3,2 mm
(3/16 x 1/8")

Ausgangsmaterial: 30 Gew.-% Maleinsäure, 70 Gew.-% Wasser
Zuführungsgeschwindigkeit: 30 ml/Std.

H₂-Durchfluss: 600 ccm/Min., gemessen an der Austrittsöffnung

2404493

- 8 -

Katalysatorbettemperatur: 285 - 290°C

Ausbeute : 85 - 90 % gamma-Butyrolacton

5 - 10 % Succinsäureanhydrid

5 % Propionsäure, Buttersäure, Propanol
und n-Butanol

Betriebszeit: 750 Stunden

Vergleichsbeispiel 2A

Das Verfahren nach Beispiel 1 wurde mit den folgenden abweichen-
den Bedingungen und Resultaten wiederholt:

Reaktor: Glasrohr von 20 cm (8") Länge und einem Innen-
durchmesser von 2,5 cm (1")

Katalysator: 106 g Kupferchromitpellets (Girdler G-13)
mit den Abmessungen 4,7 x 3,2 mm (3/16" x
1/8")

Ausgangsmaterial: 50 - 50 Gew.-% Maleinsäureanhydrid/gamma-
Butyrolacton

Zuführungsgeschwindigkeit: 10 ml/Std.

H₂-Durchfluss: 500 ccm/Min., gemessen an der Austritts-
öffnung

Katalysatorbettemperatur: 280°C

Ausbeute: 90 % gamma-Butyrolacton

3 % Succinsäure/Anhydrid

5-7 % Propionsäure, Buttersäure, Propanol und
n-Butanol

Betriebszeit: 100 Stunden

Während des Betriebes wurde eine ganz wesentliche Teerab-
scheidung auf der Katalysatoroberfläche und im Verdampfer be-
obachtet.

409833 / 1073

Beispiel 3

Das Verfahren nach Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass die Katalysatorbettemperatur auf 315°C gesteigert wurde.

Ausbeute: 90 - 95 % gamma-Butyrolacton
5 % Succinsäure/Anhydrid
< 3 % Propionsäure, Buttersäure, Propanol und n-Butanol

Betriebszeit: 24 Stunden

Es wurde keine Teerabscheidung beobachtet.

Beispiel 4

Das Verfahren nach Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass die Zuführungsgeschwindigkeit von 4 ml/Std. auf 11 ml/Std. gesteigert wurde.

Ausbeute: 70 % gamma-Butyrolacton
25 % Succinsäure/Anhydrid
5 % Propionsäure, Buttersäure, Propanol und n-Butanol

Betriebszeit: 6 Stunden

Es wurde keine wesentliche Teerabscheidung beobachtet.

Beispiel 5

Das Verfahren nach Beispiel 1 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass das zugeführte Ausgangsmaterial aus 7 Gew.-% Succinsäure und 93 Gew.-% Wasser bestand.

Ausbeute: > 95 % gamma-Butyrolacton
< 5 % Propionsäure, Buttersäure, Propanol und n-Butanol.

Betriebszeit: 3 Stunden

Es wurde keine Teerabscheidung beobachtet.

Beispiel 6

Das Verfahren nach Beispiel 1 wurde mit den folgenden Bedingungen und Ergebnissen wiederholt:

Reaktor: Glasrohr von 20 cm (8") Länge und einem Innendurchmesser von 2,54 cm (1")

Katalysator: 82 g Kupfer-Zink-Aluminiumoxydpellets (Girdler, G-66 ARS, vor der Verwendung mit Wasserstoff vorreduziert) und mit den Abmessungen 4,7 x 3,2 mm (3/16" x 1/8").

Ausgangsmaterial: 30 Gew.-% Maleinsäure,
70 Gew.-% Wasser

Zuführungsgeschwindigkeit: 4 ml/Std.

H₂-Durchfluss: 500 ccm/Min., gemessen an der Austrittsöffnung

Katalysatorbettemperatur: 290°C

Ausbeute: 90 % gamma-Butyrolacton
5-10 % Succinsäure/Anhydrid
< 2 % Propionsäure, Buttersäure, Propanol und n-Butanol

Betriebszeit: 30 Stunden

Es wurde keine Teerabscheidung beobachtet.

Beispiel 7

Das Verfahren nach Beispiel 1 wurde mit den folgenden Bedingungen und Ergebnissen wiederholt:

Reaktor: Röhre aus rostfreiem Stahl von 61 cm Länge und 5 cm Innendurchmesser (24" x 2")

2404493

- 11 -

Katalysator: 625 g Kupfer-Zink-Pellets (Girdler, G-66-BRS,
vor der Verwendung mit Wasserstoff vorreduziert)
mit den Abmessungen 4,7 x 3,2 mm (3/16" x
1/8")

Ausgangsmaterial: 30 Gew.-% Maleinsäure
70 Gew.-% Wasser

Zuführungsgeschwindigkeit: 30 ml/Std.

H₂-Durchfluss: 500 ccm/Min., gemessen an der Austritts-
öffnung

Katalysatortemperatur: 280°C

Ausbeute: 85 - 90 % gamma-Butyrolacton
5 - 10 % Succinsäure/Anhydrid
5 % Propionsäure, Buttersäure, Propanol
und n-Butanol

Betriebszeit: 6 Stunden

Es wurde keine Teerabscheidung beobachtet.

Beispiel 8

Das Verfahren nach Beispiel 1 wurde mit den folgenden Bedingungen und Ergebnissen wiederholt:

Reaktor: Glasrohr von 20 cm (8") Länge und einem Innen-
durchmesser von 2,5 cm (1")

Katalysator: 106 g Kupfer-Zink-Chrom-Pellets (Girdler,
T-359) mit den Abmessungen 4,7 mm x 3,2 mm
(3/16" x 1/8")

Ausgangsmaterial: 30 Gew.-% Maleinsäure
70 Gew.-% Wasser

Zuführungsgeschwindigkeit: 4 ml/Std.

H₂-Durchfluss: 500 ccm/Min., gemessen an der Austritts-
öffnung

409833 / 1073

2404493

- 12 -

Katalysatorbettemperatur: 270°C

Ausbeute: 90 % gamma-Butyrolacton

5-10 % Succinsäure/Anhydrid

< 2 % Propionsäure, Buttersäure, Propanol und
n-Butanol

Betriebszeit: 1 Stunde

Es wurde keine Teerabscheidung beobachtet.

Beispiel 9

Das Verfahren nach Beispiel 1 wurde mit den folgenden Bedingungen und Ergebnissen wiederholt:

Reaktor: Kupferrohr von 280 cm Länge und 2,5 cm Innendurchmesser (110" x 1")

Ausgangsmaterial: 30 Gew.-% Maleinsäure
70 Gew.-% Wasser

Zuführungsgeschwindigkeit: 30 ml/Std.

H₂-Durchfluss: 1500 ccm/Min., gemessen an der Austrittsöffnung;
2 Atm. Wasserstoff-Überdruck

Katalysatorbettemperatur: 290 - 300°C

Ausbeute: >90 % gamma-Butyrolacton
< 5 % Propionsäure, Buttersäure, Propanol und
n-Butanol

Betriebszeit: 100 Stunden

Es wurde keine Teerabscheidung beobachtet.

Beispiel 10

Das Verfahren nach Beispiel 9 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass die Zuführungsgeschwindigkeit auf 60 ml/Std. gesteigert wurde.

409833 / 1073

Ausbeute: 90 - 95 % gamma-Butyrolacton
 3 - 5 % Succinsäureanhydrid
 < 1 % Propionsäure, Buttersäure, Propanol,
 n-Butanol

Betriebszeit: 24 Stunden

Es wurde keine Teerabscheidung beobachtet.

Beispiel 11

Das Verfahren nach Beispiel 9 wurde wiederholt mit der Ausnahme, dass die Zuführungsgeschwindigkeit auf 100 ml/Std. und der H₂-Durchfluss auf 2000 ccm/Min., gemessen an der Austrittsöffnung, gesteigert wurde und ein Wasserstoffüberdruck von 3 Atm. verwendet wurde.

Ausbeute: 90 - 95 % gamma-Butyrolacton
 3 - 5 % Succinsäureanhydrid
 < 1 % Propionsäure, Buttersäure, Propanol
 und n-Butanol

Betriebszeit: 6 Stunden

Es wurde keine Teerabscheidung beobachtet.

Die typischen chemischen und physikalischen Eigenschaften der in den vorstehenden Beispielen verwendeten Katalysatoren waren wie folgt:

<u>Beispiele</u>	<u>1-5&9-11</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
Chemische Zusammensetzung:	45 % Cu 55 % Cr	45,8%Zn 23,5%Cu 10,0%Al	57,5%Zn 27,5%Cu	5,7%Cu 52,7%Zn 13 %Cr
Schüttgewicht in g/cm ³ (lbs./cu.ft.)	1,2015 (75)	1,2015 (75)	1,2816 (80)	1,4418 (90)
Bruchfestigkeit in kg (lbs.)	-	3,628 (8)	3,628 (8)	-

2404493

- 14 -

Obgleich vorstehend gewisse spezielle Ausführungsformen der Erfindung offenbart worden sind, so sind doch noch zahlreiche Abänderungen möglich, die alle in den Bereich der vorliegenden Erfindung fallen sollen. Demzufolge wird die Erfindung durch die beigefügten Ansprüche im einzelnen definiert.

409833/1073

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von gamma-Butyrolacton, dadurch gekennzeichnet, dass Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Succinsäure, Succinsäureanhydrid oder eine Mischung derselben mit Wasser verdampft wird und die erhaltenen Dämpfe und Wasserstoff mit einem metallischen Katalysator in Kontakt gebracht werden, der in der Lage ist, eine Carboxygruppe zu einer Methylenoxygruppe zu hydrieren.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkatalysator ein Oxyd des Kupfers, Zinks, Chroms, Mangans, Nickels oder eine Mischung aus einem der vorgenannten Stoffe enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator vor dem Inkontaktbringen mit den Dämpfen und dem Wasserstoff mittels Wasserstoff vorreduziert worden ist.
4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein Kupfer-Chromitkatalysator oder ein Kupfer-Zinkkatalysator ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dämpfe Maleinsäure und Wasser umfassen.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Maleinsäure etwa 10 bis etwa 60 Gew.-% der Dämpfe ausmacht.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Maleinsäure etwa 30 bis etwa 40 Gew.-% der Dämpfe ausmacht.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Wasserstoff zu Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Succinsäure, Succinsäure-anhydrid oder Mischungen derselben grösser als etwa 10 :1 ist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in einem Festbett angeordnet ist und auf einer Temperatur von etwa 100°C bis 400°C gehalten wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatortemperatur auf etwa 150°C bis etwa 325°C gehalten wird.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck 1 bis 15 Atmosphären beträgt.
12. Verfahren zur Erzeugung von gamma-Butyrolacton, dadurch gekennzeichnet, dass eine Lösung aus etwa 10 bis etwa 50 Gew.-% Maleinsäure in Wasser verdampft wird und die erhaltenen Dämpfe und Wasserstoff bei einem Druck von 1 bis 5 Atmosphären und einer Temperatur zwischen etwa 150°C und 325°C in Anwesenheit eines reduzierten Kupfer-Chromit- oder eines reduzierten Kupfer-Zink-Katalysators in Kontakt gebracht werden und die erhaltenen Produktdämpfe kondensiert und das gamma-Butyrolacton daraus gewonnen wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Wasserstoff zu Maleinsäure grösser als etwa 10 : 1 ist.
14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein reduzierter Kupfer-Chromit-Katalysator ist, der vor der Reduktion ein Gewichtsverhältnis CuO : Cr₂O₃ von etwa 10 :1 bis 1 :1 aufweist.

409833 / 1073

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)